

N° 421 933

EXPOSÉ D'INVENTION

N° 421 933



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Classification :

12 o, 16

Int. Cl. :

C 07 c 103/30

Numéro de la demande :

1217/64

Date de dépôt :

3 février 1964, 24 h.

Brevet délivré le

15 octobre 1966

Exposé d'invention publié le 15 avril 1967

R

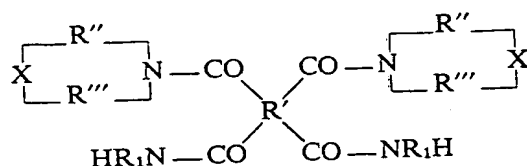
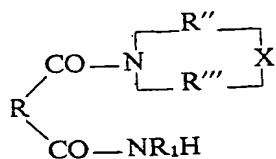
BREVET PRINCIPAL

Rhodiaceta, Paris (France)

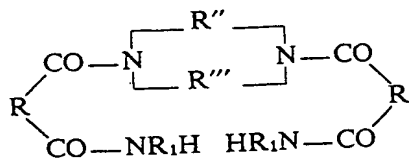
Procédé de fabrication d'amides mixtes d'acides carboxyliques

Joerg Sambeth, Veyrier, et Friedrich Grundschober, Pinchat/Carouge (Genève),
sont mentionnés comme étant les inventeurs

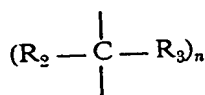
La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'amides mixtes d'acides carboxyliques répondant à l'une des formules générales suivantes :



et

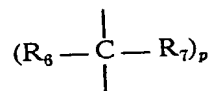
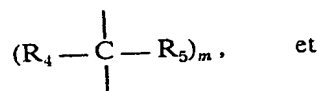


dans lesquelles R est soit un reste linéaire signifiant



5 où R_2 et R_3 sont des hydrogènes ou des restes alcoyles substitués ou non et saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, n étant un nombre entier

au moins égal à 2 et au plus égal à 5, soit un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné comme cela est le cas du R' , R_1 ayant la même signification que R_2 et R_3 , X étant un reste d'oxygène ($-\text{O}-$), d'amine secondaire ($-\text{NH}-$) ou méthylène ($-\text{CH}_2-$), R'' et R''' signifiant, res-
pectivement



où R_4 , R_5 , R_6 et R_7 sont des hydrogènes ou des restes alcoyles saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, m et p étant des nombres entiers dont la somme est au moins égale à 3 et au plus égale
à 11.

Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on fait réagir, dans le rapport stœchiométrique et à une température comprise entre 60° et 250°C , un imide d'un acide dicarboxylique ou tétracarboxylique, avec une
amine secondaire cyclique.

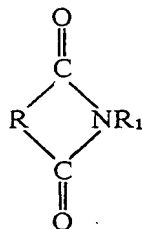
La réaction est effectuée de préférence entre 100° et 150°C . Elle peut également être effectuée en présence d'un solvant inerte et/ou d'un catalyseur.

Comme solvant, on peut utiliser, par exemple, le
toluène, le xylène ou encore un excès d'amine secondaire cyclique.

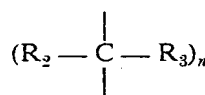
AN2

Comme catalyseur, on peut utiliser un catalyseur alcalin, tel que la tribenzylamine, la N-benzyltriméthylamine, la pyridine et la triéthylènetétramine.

En ce qui concerne l'imide d'un acide dicarboxylique, on utilise un imide répondant à la formule générale



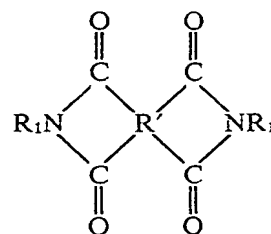
dans laquelle R est soit un reste linéaire signifiant



où R_2 et R_3 sont des hydrogènes, des restes alcoyles substitués ou non et saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal à 5, soit un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné, R_1 ayant la même signification que R_2 et R_3 .

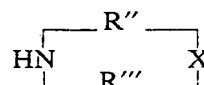
Ainsi, on peut utiliser, par exemple, l'imide succinique, l'imide glutarique, l'imide adipique, l'imide phthalique, ainsi que leurs dérivés.

Quant à l'imide d'un acide tétracarboxylique, on utilise un imide répondant à la formule générale :

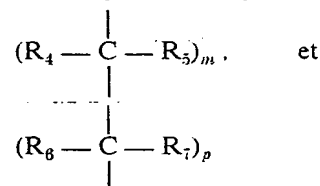


où R' est un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné, R_1 ayant la même signification que ci-dessus. Ainsi, on peut utiliser, par exemple, l'imide pyromellique.

Comme amine secondaire cyclique, on utilise une amine répondant à la formule générale



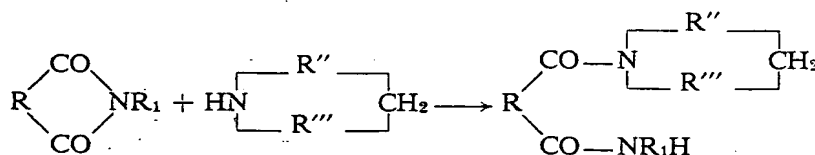
dans laquelle X est un reste oxygène ($-\text{O}-$), d'amine secondaire ($-\text{NH}-$) ou méthylène ($-\text{CH}_2-$), R'' et R''' signifiant, respectivement,



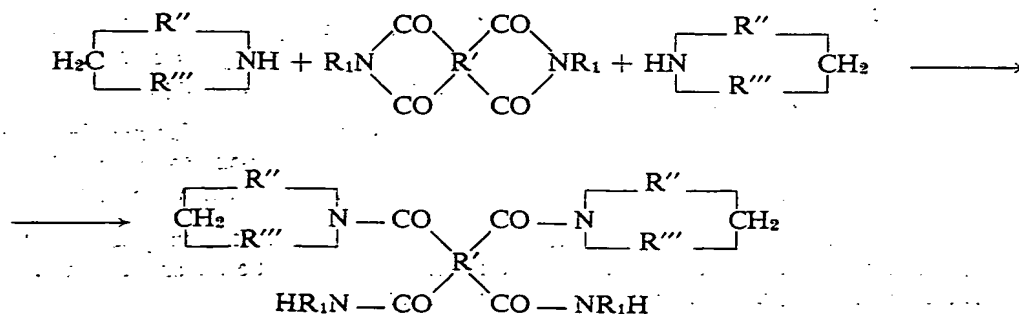
où R_4 , R_5 , R_6 et R_7 sont des hydrogènes, des restes alcoyles saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, m et p étant des nombres entiers dont la somme est au moins égale à 3 et au plus égale à 11.

Ainsi, on peut utiliser, par exemple, la pyrrolidine, la pipéridine, la morpholine, la pipérazine, la hexaméthylène-imine ou la dodécaméthylène-imine.

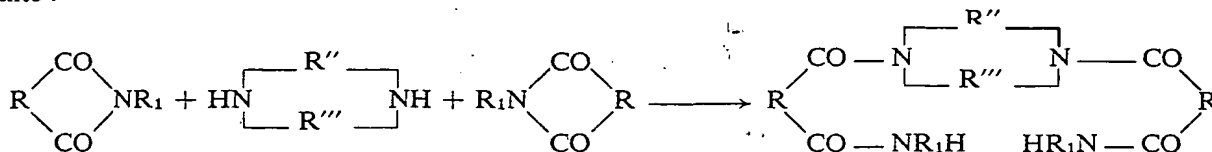
Une molécule d'un imide et une molécule d'une amine réagissent de la manière suivante :



Une molécule d'une diimide et deux molécules d'une amine réagissent de la manière suivante :



Deux molécules d'un imide et une molécule d'une amine difonctionnelle réagissent de la manière suivante :



Les amides obtenues selon le procédé faisant l'objet de l'invention se prêtent bien comme substances pharmaceutiques ou comme produits de départ pour la fabrication de ces substances ou de monomères polymérisables, comme plastifiants ou stabilisants ou comme produits de départ pour la fabrication de ceux-ci.

Le procédé décrit peut être mis en œuvre, par exemple de la manière suivante :

Exemple 1 :

On mélange 99 g d'imide succinique avec 71 g de pyrolidine et on laisse démarrer la réaction exothermiquement. On chauffe ensuite le mélange en réaction à 100° C et on maintient cette température pendant trois heures. En refroidissant, on obtient un produit cristallin dont le point de fusion se situe entre 105° et 107° C.

Exemple 2 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 1, en y ajoutant 0,2 g de tribenzylamine. On procède ensuite comme dans l'exemple 1. Le produit obtenu est identique à celui de cet exemple.

Exemple 3 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 1, en y ajoutant 150 ml de toluène. On chauffe tout ensuite à 100° C pendant 6 h. Le produit obtenu par précipitation est identique à celui de l'exemple 1.

Exemple 4 :

On mélange 99 g d'imide succinique avec 85 g de pipéridine. Ce mélange est ensuite chauffé à 120° C pendant 3 h. On obtient un produit cristallin ayant un point de fusion situé entre 103° et 105° C.

Exemple 5 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 4 en y ajoutant 0,2 g de pyridine. On procède ensuite comme dans l'exemple 4. Le produit obtenu est identique à celui de cet exemple.

Exemple 6 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 4, en y ajoutant 150 ml de xylène. Ce mélange est ensuite chauffé à 120° C pendant 6 h. Le produit obtenu par précipitation est identique à celui de l'exemple 4.

Exemple 7 :

On mélange 99 g d'imide succinique avec 99 g d'hexaméthylène-imine. Ce mélange est ensuite

chauffé à 140° C pendant 3 h. On obtient un produit pâteux dont le point de fusion se situe entre 74° et 78° C.

Exemple 8 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 7, en y ajoutant 0,2 g de tribenzylamine et 150 ml de toluène. Ce mélange est ensuite chauffé à 120° C pendant 6 h. Le produit obtenu par précipitation est un produit cristallin ayant le point de fusion à 78° C.

Exemple 9 :

On mélange 10 g d'imide succinique avec 19 g de dodécaméthylène-imine. Ce mélange est ensuite chauffé à 120° C pendant environ 12 h. On obtient un produit pâteux dont le point de fusion se situe entre 210° et 215° C.

Exemple 10 :

On mélange 29,4 g de phtalimide avec 17 g de pipéridine et on laisse démarrer la réaction exothermiquement. On chauffe ensuite le mélange en réaction à 100° C pendant 8 h. On obtient un produit cristallin ayant un point de fusion à 120° C.

Exemple 11 :

On prépare un mélange identique à celui de l'exemple 10, en y ajoutant 30 g de pipéridine comme solvant. On procède ensuite comme dans l'exemple 10. Le produit obtenu par précipitation est identique à celui de cet exemple.

Exemple 12 :

On mélange 5 g de glutarimide avec 3,7 g de pipéridine, et on chauffe ensuite ce mélange à 100° C pendant 3 h. Le produit cristallin obtenu a un point de fusion à 85° C.

Exemple 13 :

On mélange 20 g d'imide succinique avec 17,6 g de morpholine. Ce mélange est ensuite chauffé à 130° C pendant 4 h. Le produit cristallin obtenu a un point de fusion entre 115° et 116° C.

Exemple 14 :

On mélange 10 g d'imide pyromellique avec 7,8 g de pipéridine en y ajoutant 150 ml de diméthylform-

amide. Ce mélange est ensuite chauffé à 130° C pendant 4 h. Le produit obtenu sous forme de précipité peut être recristallisé dans l'eau. Il se décompose entre 343° et 400° C.

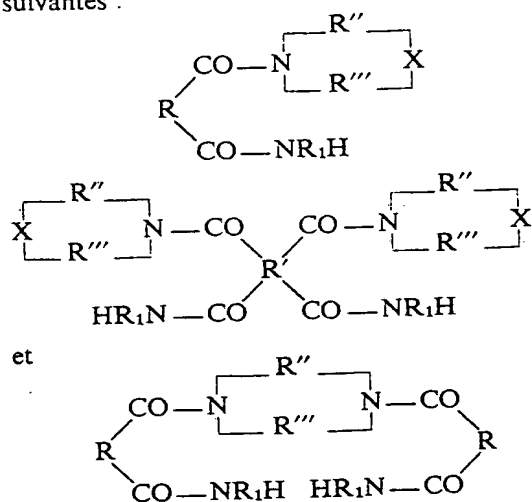
Exemple 15 :

On mélange 20 g d'imide succinique avec 8,7 g de pipérazine en ajoutant 150 ml de triméthylène-glycol-diéthyléther. Ce mélange est ensuite chauffé à 150° C pendant 8 h. Le produit cristallin obtenu par précipitation a un point de fusion entre 200° et 203° C.

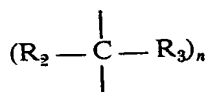
Il est à remarquer que chacun des produits obtenus suivant les exemples ci-dessus peut être purifié par cristallisation dans un solvant approprié. Les points de fusion indiqués correspondent aux produits ainsi purifiés.

REVENDEICATION

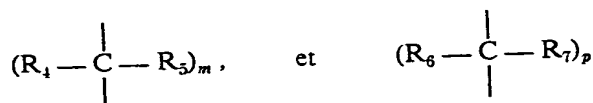
Procédé de fabrication d'amides mixtes d'acides carboxyliques répondant à l'une des formules générales suivantes :



dans lesquelles R est soit un reste linéaire signifiant



où R₂ et R₃ sont des hydrogènes ou des restes alcoyles substitués ou non et saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal à 5, soit un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné comme cela est le cas du R', R₁ ayant la même signification que R₂ et R₃, X étant un reste d'oxygène (—O—), d'amine secondaire (—NH—) ou méthylène (—CH₂—), R'' et R''' signifiant, respectivement,



où R₄, R₅, R₆ et R₇ sont des hydrogènes ou des restes alcoyles saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, m et p étant des nombres entiers dont la somme est au moins égale à 3 et au plus égale à 11, caractérisé par le fait que l'on fait réagir, dans le rapport stœchiométrique et à une température comprise entre 60° et 250° C, un imide d'un acide dicarboxylique ou tétracarboxylique, avec une amine secondaire cyclique.

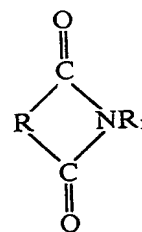
SOUS-REVENDEICATIONS

1. Procédé selon la revendication, caractérisé par le fait qu'on effectue la réaction en présence d'un solvant inerte.

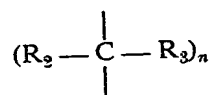
2. Procédé selon la revendication et la sous-revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue la réaction en présence d'un catalyseur alcalin.

3. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction à une température comprise entre 100° et 150° C.

4. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit imide d'un acide dicarboxylique est un imide répondant à la formule générale



dans laquelle R est soit un reste linéaire signifiant

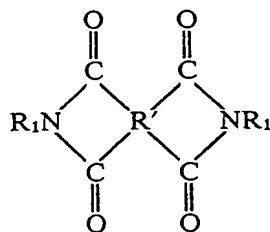


où R₂ et R₃ sont des hydrogènes, ou des restes alcoyles substitués ou non et saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal à 5, soit un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné, R₁ ayant la même signification que R₂ et R₃.

5. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit imide est un des imides suivants : l'imide succinique, l'imide glutarique, l'imide adipique et l'imide phthalique.

6. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit imide

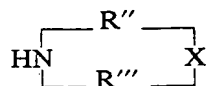
d'un acide tétracarboxylique est un imide répondant à la formule générale



où R' est un reste aromatique, substitué ou non, au moins partiellement hydrogéné, R₁ étant un hydrogène, un reste alcoyle substitué ou non et saturé ou non, ou un reste aryle substitué ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone.

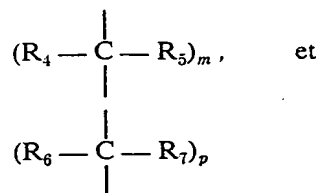
7. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 3 et 6, caractérisé par le fait que ledit imide d'un acide tétracarboxylique est l'imide pyromellique.

8. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ladite amine secondaire cyclique est une amine répondant à la formule générale



dans laquelle X est un reste oxygène (—O—),

d'amine secondaire (—NH—) ou méthylène (—CH₂—), R'' et R''' signifiant, respectivement,



où R₄, R₅, R₆ et R₇ sont des hydrogènes, des restes alcoyles saturés ou non, ou des restes aryles substitués ou non, ces restes comprenant un ou plusieurs atomes de carbone, m et p étant des nombres entiers dont la somme est au moins égale à 3 et au plus égale à 11.

9. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 à 3 et 8, caractérisé par le fait que ladite amine est une des amines suivantes : la pyrrolidine, la pipéridine, la hexaméthylène-imine, la morpholine, la pipérazine et la dodécaméthylène-imine.

10. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit solvant est un des solvants suivants : le toluène, le xylène et l'excès de ladite amine secondaire cyclique.

11. Procédé selon la revendication et les sous-revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit catalyseur alcalin est un des catalyseurs suivants : la tribenzylamine, la N-benzyltriméthylamine, la pyridine et la triéthylène-tétramine.

Rhodiaceta

Mandataire : Milorad Vimic, Carouge-Genève

THIS PAGE BLANK (USPTO)